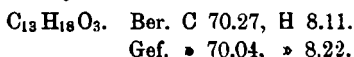
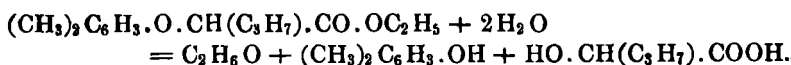


Es wurde daher die ölige Mutterlauge mit Wasserdampf behandelt, so der Rest des Xylenols abgetrieben und im Destillat nachgewiesen. Der Destillationsrückstand wurde in Soda gelöst, ausgeäthert, mit verdünnter Salzsäure ölig gefällt und die Fällung mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat ein hellgelb gefärbtes Oel, welches als die *p*-Xylen- α -oxyisovaleriansäure zu betrachten ist.



Da der *p*-Xylen- α -oxyisovaleriansäureester unter allen oben beschriebenen Estern am höchsten siedet und sonst in keinem Fall bei der Verseifung Xylenol constatirt wurde, so ist nicht an eine Verunreinigung des Esters zu denken, sondern an einen partiellen Zerfall bei der Verseifung:



Aehnliches wurde noch beim *m*-Nitrophenoxyisovaleriansäureäthylester beobachtet.

Bei der Ausführung obiger Versuche hatte ich mich der vorzüglichen Hülfe der HHrn. Dr. Koch, Dr. Guntrum und stud. A. Schiemann zu erfreuen.

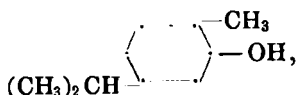
206. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XLVI. Carvacrol-, Thymol-, Pseudocumenol-Natrium und α -Bromfettsäureester.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingeg. am 17. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Das verwendete Carvacrol,

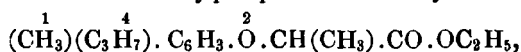


ging bei 754 mm von 231—232° über.

Die Umsetzung von 34.4 g der auf dem gewöhnlichen Weg aus Natriumäthylatlösung erhaltenen Natriumverbindung ergab mit dem α -Brom-Propionsäure (A), -Buttersäure (B), -Isobuttersäure (C) und -Isovaleriansäure-Aethylester (D), von denen die 2 Mol. entsprechenden Mengen verwendet wurden, nach vierstündigem Erhitzen auf 160° folgende Zahlen: Carvacrolnatrium, Na = 13.24 pCt. ber. 13.37 pCt

	A	B	C	D
4 ^b bei 160°	99 pCt.	100 pCt.	99 pCt.	99 pCt.
1 ^b bei 65—70°	91.8; 93 pCt.	82; 24.5 pCt.	27.8; 32.5 pCt.	19.5; 20.5 pCt.
Rohöl berechnet	92.15 g	93.8 g	93.8 g	101.8 g
» gefunden	87.8	102.35	97.29	108.2
—100°	6.05	14.4	6.85	5.14
100—110°	0.86	0.33	1.2	1.34
110—120°	0.86	0.2	0.94	1.39
120—130°	0.9	0.2	0.99	1.1
130—140°	0.75	0.14	1.25	0.45
140—150°	1.34	0.15	1.33	0.38
150—160°	2.9	0.2	4.0	0.47
160—170°	7.86	1.15	11.26	0.24
170—180°	5.15	9.8	4.54	0.74
180—190°	5.2	7.48	4.98	4.37
190—200°	4.05	9.26	6.65	12.26
Vorlauf gefunden	35.91	43.31	43.99	27.88
» berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2
Rest bei	2 mm	2 mm	2 mm	5 mm
—100°	7.65	9.08	6.0	12.62
100—110°	0.63	1.58	0.55	5.25
110—120°	0.46	0.60	0.62	3.65
120—130°	0.44	0.97	1	3.5
130—140°	0.39	0.92	1.8	2.53
140—150°	0.89	0.83	4.65	2.45
150—160°	34.86	2.70	13.09	2.95
160—170°	5.9	32.05	18.36	8.5
170—180°	1.0	6.63	2.1	27.36
180—190°	—	—	—	4.0
190—200°	—	—	—	1.35
Rückstand	2.3	1.9	2.18	2.4
Verlust	0.58	—	1.86	2.39
Verkettungsproduct { gef.	55.1	57.26	52.01	78.95
ber.	50	52.8	52.8	55.6

Der Carvacroxypropionsäureäthylester,



siedet als farbloses Oel von angenehmem Geruch mit gewürzigem Stich bei 751 mm von 277—279°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 72.00, H 8.8.

Gef. » 72.02, » 8.78.

Diese Säure wurde auf dem üblichen Weg isolirt. Sie krystallisiert aus Aether-Ligroin in farblosen Stäbchen, die unregelmässig und bündelförmig gelagert sind, und bei 81.5—82.5° schmelzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$. Ber. C 70.27, H 8.10.

Gef. » 70.31, » 8.14.



Farbloses Oel von gewürzigem, zwiebelähnlichem, schwach stechendem Geruch. Sdp. 283—286° bei 751 mm.

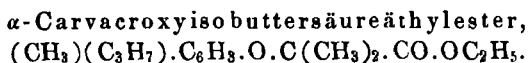
$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Ber. C 72.73, H 9.09.

Gef. » 72.53, » 9.06.

Die Verseifung führte zu einer öligen Säure, die bei 59 mm von 224—225° übergang und allmählich erstarrte. Die farblosen Krystalle sind in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Ligroin, sehr leicht löslich. Schmp. 42.5—43.5°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.

Gef. » 70.88, » 8.27.



Farbloses, stark stechend und gewürzig riechendes Oel, Sdp. 264—272° bei 751 mm.

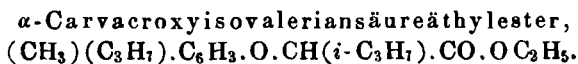
$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$. Ber. C 72.73, H 9.09.

Gef. » 72.44, » 9.06.

Die Isolirung einer analysenreinen Säure nach der gewöhnlichen Verseifungsmethode bot grössere Schwierigkeiten. Die Säure blieb ölig und hatte einen zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure führte nicht zum Ziel, auch nicht die Destillation im Vacuum, ebensowenig das Behandeln mit Wasserdampf. Schliesslich gelang es durch partielle Verseifung, wobei die Verunreinigungen zuerst verseift wurden, aus den schwerer von Kali angegriffenen Estertheilen eine ölige Säure zu erhalten, die bei 93 mm von 190—200° übergang und schwach gelb gefärbt war.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.

Gef. » 70.96, » 8.60.



Farbloses, gewürzig riechendes Oel, Sdp. 280—292° bei 762 mm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_3$. Ber. C 73.38, H 9.35.

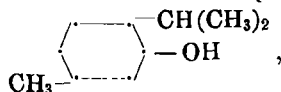
Gef. » 73.19, » 9.49.

Die Säure ist ölig, schwach gelb gefärbt; sie wurde gereinigt durch Destillation (Sdp. 226—229° bei 68 mm), Lösen in Soda, Fällen mit Salzsäure und Ausäthern.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Ber. C 72.00, H 8.8.

Gef. » 72.13, » 8.93.

Das von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogene Thymol,



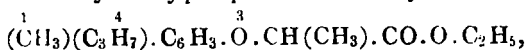
schmolz bei 51°. Thymolnatrium: Na = 13.11 pCt., ber. 13.37 pCt.

Folgende Tabelle enthält die bei den quantitativen Umsetzungsversuchen gewonnenen Zahlen.

	A	B	C	D
4 ^b bei 100°	98 pCt.	98 pCt.	97 pCt.	97 pCt.
1 ^b bei 65–70°	97.5;99.5pCt.	93.5;93.8pCt.	18.8;19.0pCt.	12.3;14.3pCt.
Röhöl berechnet	87.8 g	93.8 g	93.8 g	101.8 g
» gefunden	87.8	92.83	96.71	106.77
—100°	6.51	7.42	6.17	5.75
100–110°	0.85	0.72	1.21	0.5
110–120°	0.89	0.81	1.2	0.85
120–130°	0.76	0.78	0.59	0.89
130–140°	1.02	0.91	1.52	1.2
140–150°	2.06	1.29	1.98	0.73
150–160°	3.78	2.2	2.75	0.87
160–170°	5.99	0.85	4.65	0.8
170–180°	6.06	6.65	6.77	1.3
180–190°	4.77	6.2	6.5	3.45
190–200°	5.85	9.77	8.0	12.70
Vorlauf gefunden	38.54	37.6	41.34	29.04
» berechnet	37.8	41.0	41.0	46.2
Rest bei	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm:
—100°	5.05	6.97	6.3	12
100–110°	0.62	1.69	1.3	2.55
110–120°	0.45	1.45	1.0	2.2
120–130°	0.5	1.41	1.2	1.65
130–140°	0.55	1.15	1.76	1.85
140–150°	2.15	1.6	7.35	2.96
150–160°	13.4	3.9	11.82	5.33
160–170°	20.51	10.3	13.5	25.33
170–180°	0.55	19.82	1.2	7.45
180–190°	—	0.85	—	1.55
Rückstand	1.6	1.18	2.32	1.94
Verlust	2.67	4.88	6.83	11.53
Verkettungsproduct { gef.	48.05	55.2	54.58	76.34
{ ber.	50.0	52.8	52.8	55.6

Bei der Rectification von A im Vacuum entwickelten sich bei 160° weisse Dämpfe, wobei das Thermometer etwas sank. Das Natriumthymolat konnte nie rein weiss, sondern immer nur mit einem Stich in's Graue erhalten werden. Es ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft rasch unter Braunfärbung. Das Pulvern und Abwiegen musste daher so rasch wie möglich geschehen. Bei der Umsetzung in Ligroin trat bei C eine rothviolette, bei D eine schwach rothe Färbung auf.

α -Thymoxypropion säureäthylester,



siedet als farbloses Oel von gewürzigem Geruch bei 760 mm von 267–272°.

$C_{15}H_{22}O_3$. Ber. C 72.00, H 8.80.

Gef. » 72.12, » 9.01.

Die Verseifung von 10 g Ester mit wässrigem Kali war nach 10 Minuten auf dem Wasserbad vollendet. Rohsäure 6.48 (ber. 8.88). Aus Aether-Ligroin krystallisirten schöne, grosse, farblose Tafeln, die 1.2 cm lang und breit und 0.35 cm dick waren und dem mono- oder tri-klinen System angehören. Die eine Ecke der schiefwinkligen, vierseitigen Flächen ist stets abgestumpft. Die Säure ist leicht löslich in den organischen Solventien. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine bordeauxrothe Färbung, Salpetersäure in der Wärme Grünfärbung. Schmp. 68.5—69°.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.27, H 8.10.

Gef. » 70.16, » 8.26.

α -Thymoxybuttersäureäthylester,
(CH_3)(C_3H_7). C_6H_3 .O.CH(C_2H_5).CO.O C_2H_5 .

Schwach gelb gefärbtes, nach ranziger Butter riechendes Oel, Sdp. 273—278° bei 773 mm.

$C_{16}H_{24}O_3$. Ber. C 72.73, H 9.09.

Gef. » 72.69, » 9.33.

Die Verseifung von 10 g Ester liefert nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbad 7.5 g Rohsäure (ber. 9.94 g). Aus Aether-Ligroin krystallisiren grosse, sehr schöne, trikline Krystalle von prismatischem Habitus, Schmp. 74—76.5°.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.

Gef. » 71.17, » 8.30.

α -Thymoxyisobuttersäureäthylester,
(CH_3)(C_3H_7). C_6H_3 .O.C(CH_3)₂.CO.O C_2H_5 .

Farbloses, gewürzig riechendes Oel, Sdp. 258—263° bei 760 mm.

$C_{16}H_{24}O_3$. Ber. C 72.73, H 9.09.

Gef. » 72.65, » 9.00.

Die Verseifung war gleichfalls nach 30 Minuten beendet: 7.1 g ölige Rohsäure (ber. 8.94 g). Durch Lösen in Aether-Ligroin und Verdunstenlassen ging das Oel in Krystalle über, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Ligroin, in welchem sie schon in der Kälte löslich waren, den constanten Schmp. 69—71° aufweisen. Strahlig krystallinische, verzerrte Nadelaggregate.

$C_{14}H_{20}O_3$. Ber. C 71.18, H 8.47.

Gef. » 70.74, » 8.60.

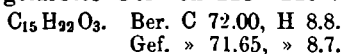
α -Thymoxyisovaleriansäureäthylester,
(CH_3)(C_3H_7). C_5H_3 .O.CH(*i*- C_3H_7).CO.O C_2H_5 .

Gewürzig riechendes, farbloses Oel, Sdp. 275—283° bei 760 mm.

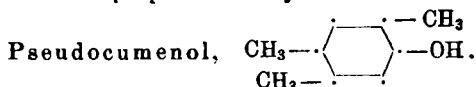
$C_{17}H_{26}O_3$. Ber. C 73.38, H 9.35.

Gef. » 73.26, » 9.10.

Die Verseifung lieferte eine ölige Säure. Bei der Rectification unter 60 mm Druck trat anfangs etwas Gas auf, dann destillirte die Säure als schwach gefärbtes Oel von 228—229°.



Im Anschluss an diese Versuche, an deren Ausführung die Herren stud. Steinbach und Schiemann dankenswerthen Antheil genommen haben, liess ich noch von Hrn. stud. Ssyrotschkin die Umsetzung des α -Brompropionsäureäthylesters mit

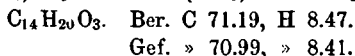
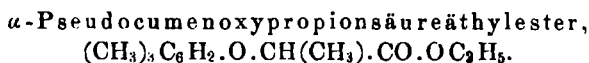


studiren. Das erforderliche Cumenol wurde aus Cumidin hergestellt.

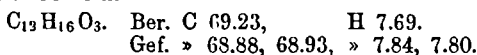
5.92 g Natrium wurden in Alkohol gelöst, mit 35 g Pseudocumenol versetzt und im Vacuum durch Erhitzen im Oelbad zu constantem Gewicht gebracht. Zu dem festen Natriumcumenolat wurden 48 g (ber. für 1 Mol. 46.6 g) Brompropionester gegeben und so lange auf 160—170° erhitzt, bis eine Probe mit Phenolphtalein nicht mehr alkalisch reagirte. Dann wurde das Bromnatrium mit Wasser aufgenommen, der Ester mit Hülfe von Aether getrennt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende dunkelbraune Flüssigkeit wurde zweimal bei 6 mm fractionirt und ergab folgende Ausbeute:

—100°	10 g,	130—140°	1 g,	160—170°	44.7 g,
100—130°	1.5 g,	140—160°	1.6 g,	170—250°	5.1 g.

Die Umsetzung verlief normal, da die Summe der Fractionen 63.9 g beträgt (ber. 62.4 g) und nur eine Hauptfraction auftritt. Letztere ging bei der Rectification unter 20 mm Druck von 147—149° als farbloses Oel über.



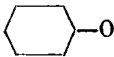
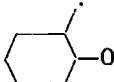
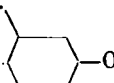
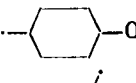
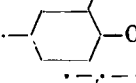
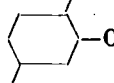
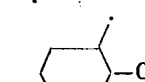
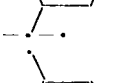
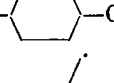
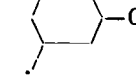
Zur Verseifung von 10 g Ester waren $\frac{3}{4}$ Stdn. nöthig. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in farblosen Tafeln (8.5 g ber. 8.81 g). Schmp. 147°; schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform.



Die Umsetzung von 3.95 g Pseudocumenolnatrium (Na = 14.58 pCt; ber. 14.55 pCt.) betrug nach einstündigem Kochen mit 25 cem Ligroin, Sdp. 65—70°, und

9.05 g Brompropionsäureester . . .	44.0 bezw. 44.7 pCt.
9.75 » Brombuttersäureester . . .	58.5, 49.5, 50.6 »
9.75 » Bromisobuttersäureester . . .	8.5 bezw. 10.5 »
10.45 » Bromisovaleriansäureester . .	4.5 » 4.8 »

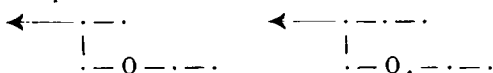
Auch die in dieser Mittheilung enthaltenen quantitativen Bestimmungen wurden von den Hrn. Dr. Guntrum und Dr. Koch durchgeführt und controllirt, wofür ich den Genannten gern an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Name	Formel	Brompropion- säure- ester	Brom- butter- säure- ester	Brom- isobutter- säure- ester	Brom- iso- valerian- säure- ester
Phenol		92	88	16	11
<i>o</i> -Kresol		95	91	22	17
<i>m</i> -Kresol		83	79	18	18
<i>p</i> -Kresol		62	48	8	7
<i>m</i> -Xylenol		98	98	23	18
Thymol		98	94	19	13
Carvacrol		92	83	30	20
<i>o</i> -Xylenol		70	69	6	5
<i>p</i> -Xylenol		59	56	8	11
<i>ps</i> -Cumenol		44	49	10	5

In der vorstehenden Tabelle sind die Mittelwerthe der bei 65—70° nach einstündigem Kochen in Ligroinlösung erzielten Umsetzungsprocente aufgeführt, wobei eine Abrundung auf ganze Zahlen vorgenommen wurde.

Aus diesen 40 Combinationen ergeben sich folgende Regelmässigkeiten:

I. Die Differenzen zwischen Propionsäurerest und Buttersäurerest:



fallen stets in die Versuchsfehlergrenzen, mit Ausnahme von Carvacrol (9 pCt.) und Parakresol (14 pCt.). Der Zuwachs in der normalen Kette äussert also nur einen geringen Einfluss.

II. Die Differenzen zwischen Isobutter- und Isovalerian-Säurerest:



fallen gleichfalls in die Grenzen der Versuchsfehler, mit Ausnahme von Carvacrol (10 pCt.).

III. Der Einfluss der Kettenzweige ist gegenüber dem normalen Säureresten sehr gross, am stärksten ist die Depression vom Propion- zum Isobutter-Säurerest:



beim Phenol, *o*-Kresol, *m*-Xylenol, Thymol (73—79 pCt.); geringer beim *m*-Kresol, *p*-Kresol, Carvacrol und *o*-Xylenol (58—65 pCt.); noch geringer natürlich bei dem schon mit Propionsäureester schwerer verkettbaren Phenolen: dem *p*-Xylenol (51 pCt.) und dem Pseudo-Cumenol (34 pCt.).

IV. Bei den monoalkylylirten Körpern, den Kresolen, scheint die Orthostellung keinen hindernden Einfluss auszuüben, dagegen drückt die Metastellung die Verkettung der normalen Ester, die Parastellung, die aller vier Ester gegenüber der Muttersubstanz, dem Phenol, deutlich herunter.

V. Die dialkylylirten Phenole verketteten sich gleich dem Phenol oder besser (*m*-Xylenol, Carvacrol) als dasselbe, falls ein Alkyl in der Orthostelle steht. Ausnahme: *p*-Xylenol.

Schlechter als Phenol verkettet sich noch *o*-Xylenol, in welchem die Meta- und Para-Stelle besetzt sind.

VI. Am ungünstigsten erweist sich das Trimethylphenol. Der erwähnte günstige Einfluss des Orthoalkyls tritt hier ebensowenig

zu Tage, wie bei dem *p*-Xylenol, mit dem es zwei Substitutionsorte gemeinsam hat.

Die theoretische Verwerthung dieser Erscheinungen verspare ich mir bis zum Abschluss meiner Versuche, über die ich bald zu berichten in der Lage sein werde.

207. Robert H. Smith und B. Tollens:

Ueber Verbindungen der Fructose (Lävulose) mit den Haloidsalzen der Erdalkalimetalle, sowie über die Oxydation der Fructose.

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Ruff.)

A. Allgemeines.

Von der *d*-Fructose (Lävulose) sind zwar Verbindungen mit Chlorblei, Bleinitrat und Wismuthnitrat¹⁾ mehr oder weniger bekannt, dagegen keine Verbindung mit Chlornatrium (welche der bekannten Glucose - Verbindung $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + H_2O$ entsprechen würde) oder mit anderen Salzen der Metalle der Alkalien oder der alkalischen Erden, und deshalb haben wir gesucht, soweit es möglich war, derartige Verbindungen herzustellen, nachdem wir beobachtet hatten, dass eine krystallisirte Verbindung von Fructose mit Bromcalcium existirt.

Es ist uns gelungen, Verbindungen mit Chlor-, Brom- und Jod-Calcium, Chlor-, Brom- und Jod-Strontium, sowie mit Jodbaryum in Krystallen zu gewinnen, ihre Zusammensetzung und Polarisation zu ermitteln und nachzuweisen, dass diese Stoffe wahrscheinlich in die betreffenden Salze und Fructose zerfallen, sobald sie in Wasser aufgelöst werden, denn sie zeigen in Lösung genau die Polarisation, welche der in denselben enthaltenen Menge Fructose zukommt. Es scheint die Art der Bindung der Fructose an die genannten Salze der Bindung von Krystallwasser durch Salze nahe zu stehen.

B. Beschreibung der Fructose-Salzverbindungen.

Die zu den Versuchen verwandte Fructose war als Lävulose puriss. cryst. von Schering's Fabrik bezogen und wurde direct oder zuweilen auch nach dem Umkrystallisiren angewandt.

Zum Zweck des Umkrystallisirens wurden je 50 g Lävulose mit 250 g Alkohol von 93 Gew.-Proc. in einer mit Kork und Steigrohr versehenen Flasche im Wasserbade zur möglichsten Lösung erhitzt,

¹⁾ Winter, Ann. d. Chem. 244, 323.